Der Kathodenfall in Argon, (Luft, Stickstoff, Wasserstoff) und das periodische System der Elemente.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Von

Karl Rottgardt

aus Neumünster (Schlesw.-Holstein).

Tag der Promotion: 1. August 1910.

924

Referenten:

Prof. Dr. **A. Wehnelt.**

Prof. Dr. **H. Rubens.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0168

Einleitung.

Der Kathodenfall in Gasen an verschiedenen Metallen ist der Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen, ohne daß es bisher gelungen ist, sichere Zusammenhänge zwischen jenem und bekannten Eigenschaften dieser Metalle aufzufinden. Von Hittorf[1] zuerst wurde festgestellt, daß in der Glimmentladung bei nicht völliger Bedeckung der Kathode durch das negative Glimmlicht die Potentialdifferenz zwischen einem Punkt desselben und der Kathode einen von der Stromstärke im Entladungsrohr unabhängigen konstanten Wert hat. Gemessen wurde diese Potentialdifferenz durch eine metallische Sonde von größerer Länge, die in die Strombahn vor die Elektrode gebracht wurde. Nachdem Warburg[2] gefunden hatte, daß die Lage des Punktes im negativen Glimmlicht keinen merklichen Einfluß auf die Größe der Potentialdifferenz hatte, d. h. daß im negativen Glimmlicht ein geringes Potentialgefälle vorhanden war, stellte er die Sonden in eine feste Entfernung von der Kathode, bis zu 1 cm, so daß er den normalen Kathodenfall, wie er die Potentialdifferenz bei nicht völliger Bedeckung der Kathode bezeichnete, bei verschiedenen Drucken messen konnte. Er

1. Hittorf, Wied. Ann. 20 p. 705. 1883.
2. Warburg, Wied. Ann. 31 p. 545. 1887; 40 p. 1. 1890.

zeigte sich vom Druck unabhängig, oder nur ganz wenig mit abnehmendem Druck zunehmend. Warburg bestimmte die Größe des Kathodenfalles in verschiedenen Gasen an verschiedenen Metallen und schloß, speziell aus dem Ergebnis, daß geringe Beimengungen besonders von Sauerstoff zu Wasserstoff und Stickstoff den Kathodenfall beträchtlich erhöhten, daß dieser in einem chemischen Vorgang an oder in der Nähe der Kathodenoberfläche, etwa entgegen der Kontakt- oder katalytischen Wirkung, seine Ursache habe.

In den folgenden Arbeiten wurden zunächst Versuche unternommen, die Kathodenfallwerte mit bekannten physikalischen Eigenschaften der Kathodenmetalle in Zusammenhang zu bringen. Mey[3] stellte auf Grund von Messungen an Alkalien in Stickstoff, Wasserstoff und Helium fest, daß die Reihenfolge der Kathodenfallwerte in den verschiedenen Gasen gleich sei, und zwar bestehe sie nach dem spezifischen Gewicht, oder nach der Verwandtschaft mit Sauerstoff oder nach der Voltaschen Spannungsreihe. Kurz darauf veröffentlichte Defregger[4], daß nach Messungen in Helium an den übrigen Metallen sich die Meysche Aufeinanderfolge nicht ergebe, daß die von ihm festgestellte mit bekannten physikalischen Eigenschaften der Metalle sich nicht in Zusammenhang bringen lasse.

In Ammoniak, Stickstoffoxyden und deren Bestandteilen wurden Kathodenfallmessungen von Capstick[5] ausgeführt,

3. Mey, Ann. d. Phys. 11, 127. 1903.
4. Defregger, An. d. Phys. 12, 662. 1903.
5. Capstick, Proc. Roy. Soc. 63, 356. 1900.

nach denen sich die Kathodenfallwerte zusammengesetzter Gase durch Addition aus den für die Atome der Bestandteile berechneten Gefällen ergaben. G. Gehlhoff[6] fand, daß bei Drucken über 5 mm das Gefälle im negativen Glimmlicht gegenüber dem Kathodenfalle nicht zu vernachlässigen sei — 17 Volt bei einem Kathodenfall von 373 Volt, also 4,6 % —; er bestimmte daher als normalen Kathodenfall die Potentialdifferenz zwischen Kathode und der Grenze des ersten Dunkelraums gegen das negative Glimmlicht. Eine Nachprüfung des Capstickschen Ergebnisses, die sich auf Kohlenoxyd, Kohlensäure und Methan erstreckte, nach anderer Methode, konnte jenes nicht bestätigen. Das gleiche Resultat ergaben die Arbeiten von Matthies[7], der die Kathodenfälle in den Halogenverbindungen des Quecksilbers: $HgCl_2$; $HgBr_2$; HgI_2 bestimmte, und G. Bode[8], der die Werte für Cl_2; Br_2; I_2 maß.

In Argon wurde der Kathodenfall an einigen Metallen bestimmt, von Strutt[9] an Platin und Aluminium, von H. Dember[10] an Platin und Kalium-Natriumlegierung. Keiner der Verfasser beschäftigte sich aber weiter mit einem Zusammenhang zwischen Kathodenfall und chemischen Eigenschaften der Metalle.

Die Theorie der Entladung in verdünnten Gasen nimmt an, daß die Entladung durch positive Ionen, die von den

---

6. G. Gehlhoff, Diss. Berlin 1907; Ann. d. Phys. 24, 553. 1907.
7. Matthies, Ann. d. Phys. 17, 675. 1905.
8. G. Bode, Diss. Berlin 1905, Phys. Zs. 6, 618. 1905.
9. Strutt, Phil. Mag. März 1900.
10. H. Dember, Diss. Berlin 1906.

im Gase vorhandenen Elektronen durch Stoßionisation entstehen, aufrecht erhalten wird: sie erzeugen unter dem Einfluß des an der Kathode besonders starken elektrischen Feldes hier ebenfalls durch Stoß neue Ionen. Die dabei frei werdenden Elektronen bewegen sich zur Anode, ionisieren das Gas im negativen Glimmlicht und sorgen für die Entstehung neuer positiver Ionen. Es fragt sich nun, ob die Ionenerzeugung im Gase unmittelbar vor der Kathode vor sich geht — Gasionen sind vor allen Dingen Träger der Entladung — oder ob die positiven Ionen vermöge ihrer kinetischen Energie die in der Grenzschicht der Elektroden vorhandenen Elektronen herausreißen, d. h. ob die Metallelektronen die Entladung charakterisieren. Für diese zweite Möglichkeit sprechen außer der Aussendung von Elektronen der durch Licht oder Kathodenstrahlen getroffenen Metalle besonders die Versuche von Chr. Füchtbauer[11], der durch Bestrahlung von Metallen durch Kanalstrahlen die Vorgänge in einem Entladungsrohr nachbildete und an den verschiedenen Metallen negative Sekundärstrahlen erhielt, deren Stärke sich mit den Messungen in Gasentladungen in Einklang bringen lassen.

Der Kathodenfall, der — im Gegensatz zur Definition Warburgs den Ergebnissen der Arbeit entsprechend in Uebereinstimmung mit Gehlhoff[6] — als der niedrigste Wert der Potentialdifferenz zwischen der Kathode und der Grenze des negativen Glimmlichts gegen den dunklen Kathodenraum für diese Arbeit

11. Chr. Füchtbauer, Phys. Zs. 7, 153, 748. 1906. Ann. d. Phys. 23, 301. 1907.

definiert wird, ist abhängig von der Anzahl der an der Kathode vorhandenen Elektronen: er nimmt mit zunehmender Elektronenanzahl ab. Dies zeigt seine Herabsetzung durch Glühen der Kathode (von Hittorf[12] entdeckt), durch Bestrahlung des dunklen Kathodenraumes mit Kanal- und Kathodenstrahlen (G. C. Schmidt[13]), durch Bestrahlung der Kathode selbst mit ultraviolettem Licht (Dember und Gehlhoff[14]) und sein Verschwinden bei Verwendung einer glühenden Oxydkathode[15].

Bei Entladung in Wasserstoff, Stickstoff und anderen gewöhnlichen Gasen können die positiven Masse tragenden Gasionen an der Kathode chemische Umsetzungen mit dem Metall eingehen — Beispiel sind die Messungen von Mey[16] an Alkalien in Stickstoff —, die, bei den einzelnen Metallen verschieden, den wirklichen Kathodenfall an dem betreffenden Metall verschieden beeinflussen. Z. B. wird der Kathodenfall in K-Dampf an Eisen nach der Arbeit von Gehlhoff und Rottgardt[17] bei 120° C in dem Moment, wo unter dem Einfluß der elektrischen Entladung die Absorption der im Rohr vorhandenen Gase (H_2 und N_2) durch den Kdampf beginnt, auf unter 80 Volt herabgesetzt, während er sonst

---

12. Hittorf, Wied. Ann. 21, 133. 1884.

13. G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 12, 622. 1903.

14. Dember und Gehlhoff, Verh. d. D. phys. Ges.

15. A. Wehnelt, Sitzber. d. phys. med. Soc. Erlangen 150. 1903. Verh. d. D. phys. Ges. 5, 255; 423. 1903. Ann. d. Phys. 14, 1904. p. 425. Phys. Zs. 5, 680. 1904.

16. Mey, l. c.

17. Gehlhoff u. Rottgardt, Verh. d. D. phys. Ges. 12, 492. 1910.

nach Warburg[18] an Eisen 230—290 Volt, nach Mey[16] an Kalium 170 Volt in H_2 beträgt. Wählt man daher ein Edelgas (Argon) als Rohrfüllung, so erreicht man, daß, bei sonst gleichen Verhältnissen (Druck; Rohrdimensionen . . .) die Anzahl der Elektronen aus dem Gas nur einen additiven, stets gleichen Wert zum Kathodenfall hinzutun. Man kann also im Argon die Abhängigkeit des Kathodenfalls allein vom Kathodenmetall prüfen, wenn man auch sonst alle anderen elektronenerzeugenden Wirkungen nach Möglichkeit ausschließt. Hierher gehört vor allem der lichtelektrische Effekt der Entladungserscheinung auf die Elektrode selbst. Erklärt doch G. C. Schmidt[19] überhaupt den verschiedenen Kathodenfall aus dem lichtelektrischen Verhalten der Metalle: die durch Licht aus der Kathode ausgelösten Elektronen ionisieren in der Umgebung der Kathode und setzen den Kathodenfall herab. Es sind also die besonders lichtelektrisch empfindlichen Metalle, die Alkalimetalle, von der Untersuchung ausgeschlossen. An K und Na liegen außerdem nach den Messungen von Gehlhoff und Rottgardt[20] noch nicht geklärte Verhältnisse vor.

18. Warburg, l. c.
19. G. C. Schmidt, l. c.
20. Gehlhoff und Rottgardt, l. c.

I. Versuchsanordnung.

Das Entladungsrohr (Fig. 1), das den Messungen diente, hatte, um der Entladung an der Kathode möglichst symmetrische Verhältnisse zu geben, die Form einer Kugel vom Durchmesser 10 cm, die Anode A, ein $^1/_2$ mm starker Platindraht, stand der Kathode K gegenüber.

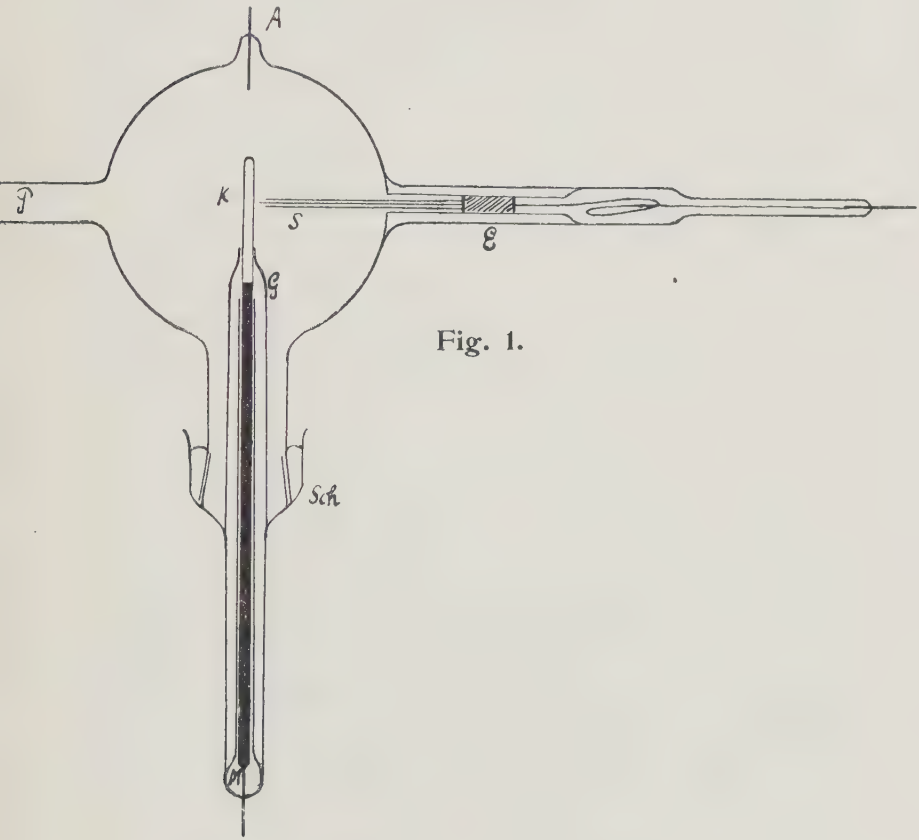


Fig. 1.

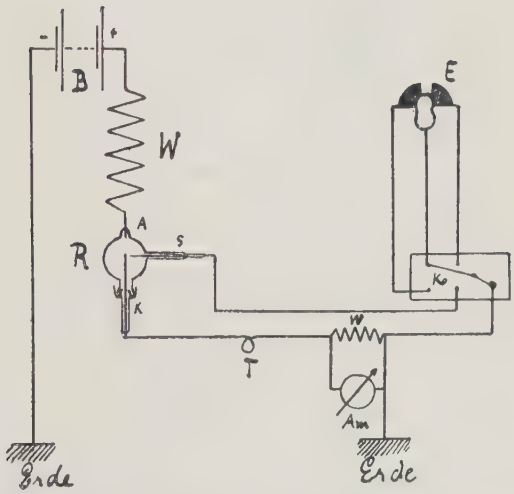
Letztere konnte durch den Quecksilberschliff Sch herausgenommen und ausgewechselt werden. Die einzelnen Metalle wurden auf einem $2^1/_2$ mm starken Messingdraht M befestigt und durch den Glasschutz G geschützt, so daß die Entladung nur an ihnen ansetzen konnte. Die Sonde S war magnetisch durch einen in einer Kapillaren sich bewegenden Eisenkern E verschiebbar. P führte zur Pumpe.

Zwei solche, ganz gleiche Entladungsröhren waren parallel zueinander gelegt; es war daher möglich, bei derselben Gasfüllung gleichzeitig an zwei Metallen zu messen, und, nachdem eins durch ein neues ersetzt war, das zurückgebliebene als Kontrolle gleicher Verhältnisse für das neue zu benutzen. Unmittelbar vor jedem Rohr befand sich je ein Urohr, das in Kohlensäure-Aethergemisch tauchte, um Feuchtigkeit — ein P_2O_5-Rohr war außerdem vorhanden —, Hgdämpfe und Kohlenwasserstoffe fernzuhalten. Letztere waren nicht ganz zu vermeiden, obgleich nur 2 Fetthähne — einer zur Gasflasche, einer zur Pumpe — benutzt wurden. Der Druck wurde mit einem bis 10 mm reichenden Macleod gemessen.

Zum Pumpen wurde zuerst eine gewöhnliche Quecksilberfallpumpe benutzt. Die Verwendung einer solchen ist aber für Argon nicht zu empfehlen; offenbar bilden sich beim Fallen des Hg so außergewöhnlich starke Wandladungen, daß die Fallröhren nur ganz kurze Zeit aushalten: in einer Woche wurden 4 Kapillaren verbraucht. Für besondere Verhältnisse in Argon spricht die Tatsache, daß die kleinste Verschiebung des Hgmeniskus im Macleod ein Aufleuchten des Gasinhalts hervorbringt. Es wurde später eine Gädepumpe verwandt.

Die Meßanordnung war die bekannte (Fig. 2). B ist die Hochspannungsbatterie, deren negativer Pol geerdet war. Zur Verfügung standen bis 3600 Volt; für noch höhere Spannungen — bis zu 10 000 Volt — wurde zuweilen ein Gleichstromhochspannungsdynamo* benutzt. Unterschiede bei Verwendung der beiden Hochspannungsarten in den Messungen zeigten sich nicht. Der positive Pol ist durch den veränderlichen Jodkadmiumamylalkoholwiderstand W mit der Anode A der Röhre R verbunden. Die Kathode K liegt durch ein Telefon T und den kleinen Widerstand w an Erde. Parallel

Fig. 2.

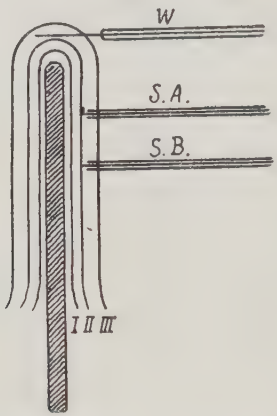


zu w liegt als Strommeßinstrument das Ampèremeter Am. Die Sonde S ist mit dem Kommutator Ko verbunden, so daß die Potentialdifferenz KS abwechselnd an die Quadranten des Warburgschen Elektrometers E — idiostatische Schaltung — gelegt werden kann. Vor jeder Messung wurde

* Dieselbe wurde aus Mitteln beschafft, die das Kuratorium der Jagorstiftung in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hatte.

dieses durch Anlegen bekannter Potentialdifferenzen geeicht. Die Ablesung war objektiv.

Ueber die Sondenherstellung und -messung ist folgendes zu sagen: Ursprünglich wurden die Sonden nach der Methode von Warburg aus Platindraht von 0,1 bis 0,05 mm Stärke hergestellt und mit einem Glasschutz versehen, der etwa $1^1/_2$ bis 3 mm Platin freiließ (Fig. 3 W).



Bei Verkürzung des blanken Sondenendes so, daß der Glasschutz noch ein wenig in das negative Glimmlicht hineinragte, ergaben sich kleinere Werte für den Kathodenfall. Diese erniedrigten sich noch bedeutend, als die Form Fig. 3 A gewählt wurde, vorausgesetzt, daß es gelang, die Sonde so in die Entladung einzuführen, daß das rechtwinklig umgebogene Ende in einer Niveaufläche unmittelbar an der Dunkelraumgrenze stand. Schließlich wurden die Sonden so hergestellt — und zwar wurden vor jeder Messung die alten bestäubten gereinigt oder neue angefertigt —, daß der 0,05 mm starke Platindraht aus dem am letzten Ende höch-

stens 0,2 mm starken Glasschutz um 0,1 mm herausragte (Fig. 3B). Sichtbare Störungen in der Entladungserscheinung traten nicht auf. Um festzustellen, ob die Sonde selbst auf sich irgendwelche Schirmwirkungen ausübe, wurden in beide Entladungsrohre gleiche Kathodenmetalle getan, aber in das eine eine Sonde B, in das andere eine Sonde A, jedoch diese so, daß das rechtwinklig gebogene Ende nur 0,1 mm über den Glasschutz aufragte. Dann brauchte das Ende nicht gerade nach oben oder nach unten zu stehen, um in der Niveaufläche zu bleiben. Es zeigten sich gar keine Unterschiede in den Meßergebnissen, auch nicht nach Austausch der Elektroden.

Die früheren Kathodenfallmessungen geben also einen höheren Wert als den tatsächlichen an. Im Glimmlicht ist ein nennenswertes Gefälle vorhanden. Daß von Warburg[21] dies nicht gefunden wurde, ist so zu erklären (cf. Fig. 3 W): Da der blanke Teil der Sonde stets mit einem Teil in dem höheren Potential an der äußeren Glimmlichtgrenze, mit dem anderen Teil in dem niederen an der Dunkelraumgrenze oder im Glimmlicht war, so integrierte sie über die ganze kurz geschlossene Strecke und gab einen Wert an für die Potentialdifferenz, der niedriger war, als der tatsächliche Wert außen, beträchtlich höher als der an der Grenze des Dunkelraums, dessen Grenzwert nach oben der Wert ganz außerhalb des negativen Glimmlichts ist. Verschiebungen der Sonde konnten also nur verhältnismäßig kleine Aenderungen hervorbringen. Folgendes Beispiel mag das zeigen:

---

21. Warburg, Wied. Ann. 31, 558. 1887.

Tab. 1. Platin in Wasserstoff.

Sonde: 0,1 m stark; 1,5 mm lang ohne Glasschutz.

Druck p. mm Hg	Entldpot. Anode|Kath.	Kathfall	Potdiff. Gl|Kat.	Stromst. $i \times 10^{-3}$ A.	Bem.
4,25	349	299	311	2,14	—
3,96	355	307	312	—	—
		do. Warburg[22].			
4,2	373	323	—	1,86	—
4,1	350	299	—	2,03	—
1,8	373	331	—	0,64	höchst. W.
9,3	391	294	—	3,36	kleinst. W.

Weitere Zahlenangaben finden sich beim Platin (S. 32) und in den Wasserstoffmessungen, wo die Warburgschen und die hier gemessenen Werte einander gegenüber gestellt werden.

Eine Untersuchung, ob das Sondenmaterial von Einfluß auf die Messungen ist, ergab, sowohl für lange wie für kurze Kupfersonden von 0,1 mm Stärke keine Unterschiede gegen die mit einer Platinsonde erhaltenen Werte.

Nach dem Vorhergehenden wird der normale Kathodenfall für die vorliegende Arbeit, wie schon gesagt, als der niedrigste Wert der Potentialdifferenz zwischen der Kathode und der Grenze des negativen Glimmlichts gegen den dunklen Kathodenraum definiert. Die Sonde wurde so eingestellt, daß die Drahtspitze genau mit der Grenze des Glimmlichts abschloß. Um sich von subjektiven Fehlern bei der Einstellung freizumachen, wurden die meisten Messungen

22. Warburg, Wied. Ann. 31, 581. 1887.

von Herrn Heinrich Brusch kontrolliert, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Da bei niedrigen Drucken die Grenze unscharf wird, so wurde im allgemeinen der normale Kathodenfall nur bis zu einem Druck von 1,5 mm Hg gemessen. Die größte Ungenauigkeit infolge der Einstellungen dürfte für Argon 5 % betragen.

II. Die Gase.

Gemessen wurde in Luft, Wasserstoff, Stickstoff, Argon und Sauerstoff und deren Gemischen. Die Herstellung dieser Gase war folgende:

1. Luft: durch KOH, H_2SO_4 und über P_2O_5 geleitet.

2. Wasserstoff: durch Einwirkung von H_2SO_4 auf reines Zn und zweimaliges Leiten durch $KMnO_4$; KOH; alkalische Pyrogallollösung; H_2SO_4 und über P_2O_5.

3. Stickstoff: durch stundenlanges Stagnieren über im Vakuum lange Zeit ausgeglühtem glühenden Kupfer und tagelanges Trocknen über P_2O_5 und an Natronkalk.

4. Sauerstoff: aus $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 und oberflächlich durch Leiten über H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet.

5. Argon: Das Argon wurde nach einem Verfahren von F. Fischer und O. Ringe[23] hergestellt. Ein Gemisch von 90 % staubfeinem Kalziumkarbid und 10 % wasserfreiem Kalziumchlorid — das sogenannte Polzeniussche Gemisch — absorbiert nach gründlicher Entteerung bei einer Temperatur bis 800° C Stickstoff und Sauerstoff quantitativ. Zu dem in einem starkwandigen, besonders eingerichteten Eisenrohr glühenden Gemisch wurde langsam eine gemessene Menge

23. F. Fischer und O. Ringe, Ber. d. D. chem. Ges. 41, 2017. 1908.

Luft — 1 Liter liefert etwa 10 ccm Argon — gelassen. Diese kreist dann mittelst einer geeigneten Zirkulierpumpe einen oder zwei Tage über glühendes CuO — um mitgerissene Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyde zu verbrennen — und über KOH, H_2SO_4 und P_2O_5, um die durch die Verbrennung entstandenen Produkte zu binden. Die Absorption wird an einem Manometer kontrolliert; nachdem stundenlang keine mehr stattgefunden hat, ist der Prozeß beendet und reines Argon — 0,1% Helium, Krypton, Xenon und Neon enthaltend — vorhanden. So konnten in 3—5 Tagen 2 Liter Argon hergestellt werden.

Dichtebestimmungen des Argon ergaben, daß etwa 2% Verunreinigungen vorhanden waren. Da bei diesen Bestimmungen nur zu eigenen Ungunsten Fehler gemacht werden konnten, so wird der tatsächliche Prozentsatz kleiner sein. Spektroskopische Untersuchung zeigte, daß Stickstoff nicht vorhanden war, wohl aber traten Wasserstoff- und Quecksilber-Linien auf. Sauerstoff kann, wie die Messungen in Argon-Sauerstoffgemischen (S. 43) und die Arbeit des Herrn J. Frank[24] über die Ionenbeweglichkeit in Argon zeigen, nicht anwesend sein.

Es wurde nun versucht, die H_2-Linien zum Verschwinden zu bringen; dies gelang weder durch Ca-Verdampfung noch durch Funken über KNa-Legierung. Schließlich wurde so

---

24. J. Frank, Verh. d. D. phys. Ges. 12 1910 p. 291. führte seine Messungen in dem in gleicher Weise hergestellten Argon aus und fand, daß eine Beimengung von 1,2% Sauerstoff die Beweglichkeit der negativen Ionen in cm/sec von 206,3 auf 1,70 für Volt/sec herabsetzte.

verfahren, daß vor irgendwelcher Benutzung einer Argonflasche ein Urohr, das durch einen Hahn mit der Flasche verbunden werden konnte, angeschmolzen und evakuiert wurde. Dies tauchte nach Oeffnen des Hahnes stundenlang in flüssige Luft, so daß H_2O, Hg und Kohlenwasserstoffe, von deren Zersetzung im Spektralrohr durch die Entladung vielleicht die H_2-Linien herrührten, entfernt wurden. Um zu entscheiden, wie rein dies Argon gegen das von früheren Verfassern benutzte war, wurden Kathodenfallmessungen an Platin nach deren Methode mit langer Sonde gemacht. Dember[25] hatte 163 Volt, Strutt[26] 167 Volt gefunden; in dem einen Rohr befand sich also ständig eine Platinkathode mit langer Sonde, so daß jede Gasfüllung, in der im anderen Rohr an verschiedenen Metallen gemessen wurde, kontrolliert werden konnte. Tabelle 2 gibt eine Anzahl gefundener Werte.

Tab. 2. Platin in Argon.

Ptsonde, 0,1 mm stark; 1,5 mm lang.

Druck p. mm Hg	Entldpot. Anode|Kath.	Kath.-Fall	Stromst. $i \times 10^3$ A.	Im Nebenrohr
3,44	201	155,5	1,32	Kupfer
4,36	203	161	1,87	Silber
2,87	204	160	0,86	Gold
1,97	216	157	0,51	Magnesium
4,72	192	145	3,00	Zink
2,14	205,5	160	0,76	Cadmium
4,1	188,5	152	1,63	Calcium
2,11	212	155	1,44	Aluminium

25. Dember, l. c.
26. Strutt, l. c.

4,45	195	151	1,93	Zinn
3,72	197	152	1,4	Blei
4,06	197	155	1,44	Antimon
5,84	204	155	3,17	Wismut

Der Kathodenfall im Mittel beträgt also nach dieser Meßart 155 Volt. Das Argon hat also den gleichen oder einen besseren Grad der Reinheit als bei Dember und Strutt.

Zuletzt wurde ein Verfahren der fraktionierten Destillation benutzt. Das Argon wurde mit frischer flüssiger Luft im Urohr kondensiert und von der ursprünglichen Flasche abgeschlossen. Nachdem diese vollständig evakuiert war, wurde der Hahn zum Urohr geöffnet, die flüssige Luft gegen CO_2-Aether ausgetauscht, und bevor alles Argon wieder verdampft war, der Hahn geschlossen. Die in diesem Argon gefundenen Werte unterschieden sich von den früheren nicht.

Vor allen Dingen ist besonders auf ein gutes Trocknen des Gases zu achten.

III. Die Metalle.

Die Kathoden hatten Drahtform; es wurde an folgenden Metallen gemessen:

I. Gruppe. Wertigkeit 1.

Gold: 1,5 mm stark; rein; von Sy und Wagner.
Silber: 2,5 mm stark; rein; von Sy und Wagner.
Kupfer: 2—5 mm stark.

II. Gruppe. Wertigkeit 2.

Magnesium: 2 mm stark; von Kahlbaum.
Cadmium: gegossen; 3,5 mm stark; „Kahlbaum".
Zink: 5 mm stark; „Kahlbaum".

III. Gruppe. Wertigkeit 3.

Aluminium: 3 mm stark; alte Elektrode.

IV. Gruppe. Wertigkeit 4.

Zinn: 4 mm stark; „Kahlbaum".
Blei: 3 mm stark; von Kahlbaum.

V. Gruppe. Wertigkeit 3.

Antimon: gegossen; 4,5 mm stark; „Kahlbaum".
Wismut: 4 mm stark; von Kahlbaum.

VIII. Gruppe. Wertigkeit 0.

Eisen (weich): 2,7 mm stark.
Nickel: enthält Kobalt von Kahlbaum 2 mm stark.
Platin (Rhr): 3 mm Durchmesser.

Die Elektroden wurden, soweit ihr Metall es zuließ — Platin wurde ausgeglüht —, mit einer reinen feinen Feile gefeilt und teilweise dann mit feinstem Schmirgelpapier glänzend poliert und zuletzt mit reinem Fließpapier abgerieben. Die so auf verschiedene Weise hergestellte Oberfläche zeigte sich vollkommen gleichwirkend. Gleiche Metalle mit polierter oder nur gefeilter Oberfläche von ganz verschiedenen Größen — Länge und Stärke — zeigten stets den gleichen Kathodenfall.

IV. Messungen.

Allgemeines.

Die Farbe der Entladung war dem Augenschein nach für alle Metalle gleich. Nach dem Einlassen des Argons war sie rosarot, entsprechend dem Aussehen einer Argonspektralröhre, das das rote Spektrum zeigt. Nach einiger Zeit, besonders bei größerer Stromstärke, wurde die Farbe der negativen Entladung bläulich. Bei anomaler Bedeckung und entsprechender Stromstärke war die erste Kathodenschicht intensiv rosa, der Dunkelraum violett-lila, das negative Glimmlicht blauweiß. Das positive Glimmlicht hatte einen rosa Kern mit grüner Umrandung. Ein Herumgreifen der positiven Lichtsäule um das negative Glimmlicht, wie Strutt[27] es angibt, ist in den Meßrohren nie aufgetreten; beobachtet habe ich es an dünnen Drahtelektroden in engen Röhren — 3 cm Durchmesser — bei geringen Stromstärken.

In den folgenden Tabellen ist E die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode in Volt; K ist der Kathodenfall nach der früheren Definition in Volt; P ist die Potentialdifferenz zwischen einem Punkt, etwa 1,5—3 mm vom negativen Glimmlicht, entfernt und der Kathode in Volt; auf diese Entfernung wurde nicht so genau acht gegeben, da das Gefälle im Faradayschen Dunkelraum an der Seite

27. Strutt, l. c.

der Entladung höchstens 1—3 Volt beträgt. P—K-Mittel gibt somit das Potentialgefälle im negativen Glimmlicht, E—P das im positiven Teil der Entladung, also im Faradayschen Dunkelraum, dem positiven Licht und dem Anodenfall, an.

1. Messungen an Kathoden bei normaler Bedeckung in Argon.

I. Gruppe.

Einwertige Metalle.

Die folgenden drei Tabellen für Cu, Ag, Au geben Messungen, die am selben Tage im gleichen Rohr kurz nacheinander ausgeführt sind.

Tab. 3. Kupfer.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. $i \times 10^{-3}$ A.	E-P
4,45	198,5	130,4	160	29,3	2,42	38,5
3,73	196,4	131,9	161,2	30,5	1,77	35,2
2,97	193,5	133	163,4	32,7	1,35	30,1
2,56	192	129,6	164,2	33,5	1,08	27,8
2,18	191,5	129,7	165,2	34,5	0,79	26,3

Normaler Kathodenfall im Mittel 130,7 Volt.

Tab. 4. Silber.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. $i \times 10^{-3}$ A.	E-P
4,49	200,8	129,2	165	33,3	3	35,8
3,85	196	133,2	163,5	31,8	2,26	32,5
3,62	193,5	131,1	163,1	31,4	1,94	30,4
2,98	191,6	132,9	163,5	31,8	1,55	28,1
2,5	190,5	131,8	165,2	33,5	1,11	25,3
2,14	186,5	132,8	163	31,3	0,79	23,5

Normaler Kathodenfall im Mittel 131,7 Volt.

Tab. 5. Gold.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. $i \times 10^{-3}$ A.	E-P
5,53	199	131	161,3	29,7	2,57	37,7
4,4	196,4	—	163	31,4	1,69	33,4
3,13	193,8	131	165	33,4	0,95	28,8
2,58	193,8	131,2	167,4	35,8	0,71	26,4
2,02	197	133,2	172	40,8	0,48	25

Normaler Kathodenfall im Mittel 131,6 Volt.

Sieht man also von den so stark oxydierbaren, besonders lichtelektrisch empfindlichen Metallen der einwertigen Gruppe des periodischen Systems ab, so ergibt sich für die drei übrigen Metalle Cu, Ag, Au, daß an ihnen der Kathodenfall gleich ist und einen Wert von 131 Volt hat. Die größten Schwankungen betragen nach unten 1,5 % nach oben 1,75 %. Kleiner kann der Wert des Kathodenfalles sicher nicht sein; wohl aber wurden zuerst besonders im frischen, noch nicht so trockenen Gas Werte bis 146 Volt gefunden. Auch sonst zeigen die 3 Metalle gleiche Meßergebnisse. Es ergibt sich, daß ein starker, nicht, wie früher angenommen wurde, zu vernachlässigender Potentialfall im negativen Glimmlicht vorhanden ist. Er beträgt mindestens 29 Volt und wächst mit abnehmendem Druck und Stromstärke bis 41 Volt; in feuchterem Gas waren die Werte etwa um 10—15 Volt nach oben verschoben, ohne daß ihre absoluten Werte bedeutend größer waren. Somit macht das Gefälle bis zu 25 % des Potentialabfalls im negativen Teil der Entladung, bis zu 20 % des gesamten Gefälles im Entladungsrohr überhaupt

aus. Die kathodische Zerstäubung war an allen 3 Metallen stark, am stärksten wohl am Gold, was mit älteren Beobachtungen übereinstimmt.

II. Gruppe.

Zweiwertige Metalle.

Tab. 6. Magnesium.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. $i \times 10^{-3}$ A.	E-P
4,84	196	—	163,4	45,5	3,84	32,6
3,87	196,5	121	166	48,1	2,4	31,5
3,01	198,5	115	166,2	48,3	1,63	32,3
2,14	197,5	119	171	53,1	0,93	26,5
1,74	204,2	118,3	168	50,4	0,55	35,9
1,39	197	115,8	165	47,1	0,48	32
1,00	199	118,3	—	—	0,25	—

Normaler Kathodenfall im Mittel 117,9 Volt.

Tab. 7. Zink.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. $i \times 10^{-3}$ A.	E-P
4,00	204,8	118	159,2	39,8	4,77	45,6
3,56	210	119,2	162,8	43,4	4,4	47,2
3,27	204,5	116,9	163	43,6	3,6	41,5
2,84	208	121	165	45,6	2,73	43,0
2,54	206	119,4	164,2	44,8	2,48	41,8
1,84	203,8	118,6	167	46,6	1,38	35,8

Normaler Kathodenfall im Mittel 118,9 Volt.

Tab. 8. Cadmium.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. $i \times 10^{-3}$ A.	E-P
2,8	208,6	119,2	—	—	1,75	—
2,35	202	121	167	47,2	1,59	35
2,09	206,1	119	168	48,2	1,27	38
1,69	202	120,4	170	50,2	0,8	32
1,34	202	119,5	174,2	54,4	0,56	27,8

Normaler Kathodenfall im Mittel 119,8 Volt.

Auch der Wert des normalen Kathodenfalles an den zweiwertigen Metallen des periodischen Systems Mg, Zn, Cd ist gleich und zwar gleich 119 Volt; die Schwankungen betragen im Durchschnitt nach unten bis zu 3,33 %, nach oben 1,66 %. Er ist um 12 Volt kleiner als der an den Metallen der einwertigen Gruppe; ein Ineinanderübergehen der Werte ist ausgeschlossen; denn der niedrigste erreichbare Wert an den einwertigen Metallen, der gemessen wurde, betrug 129,4 Volt; der niedrigste überhaupt gemessene Wert an Magnesium 112 Volt; es ist fraglich, ob die Sondeneinstellung hier gut war. Der Wert des Falles im negativen Glimmlicht bewegt sich zwischen 40 Volt für hohe Drucke und Stromstärken und 54 Volt für die kleinen; ist also etwa um die Differenz der Kathodenfallwerte größer als bei den einwertigen Metallen. Die Zerstäubung war am stärksten an Cd, an Zn und Mg gleich, im ganzen an allen schwach.

III. Gruppe.

Dreiwertige Metalle.

Tab. 9. Aluminium*[28].

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. $i \times 10^{-3}$ A.	E-P
4,88	185,5	100,7	153,2	53,2	3,8	32,3
4,59	188,5	100,7	156,2	56,2	2,94	32,3
4,41	188,5	104,5	156,2	56,2	2,74	32,3
4,15	209	99	162,6	62,6	4,4	46,4
3,16	204,2	96,5	159	59	3,41	45,2
2,52	196,5	100,6	158	58	2,91	38,5
2,04	—	99,8	159,5	59,5	0,95	—
1,23	194,9	103,8	162,8	62,8	0,75	32,1

Normaler Kathodenfall im Mittel 100 Volt.

Der Kathodenfall der dreiwertigen Gruppe des periodischen Systems ist um 19 Volt kleiner als der der zweiwertigen Metalle. Entsprechend größer ist das Gefälle im negativen Glimmlicht. Besonders starke Zerstäubung wurde nicht bemerkt.

IV. Gruppe.

Vierwertige Metalle.

Die angegebenen Tabellen sind gleichzeitig, in einem Rohr Zinn, im anderen Blei, gemessen.

Tab. 10. Zinn.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. $i \times 10^{-3}$ A.	E-P
3,24	215,5	125,7	170,8	47	3,35	44,7
2,79	204	123,2	170,8	47	2,76	33,2
2,34	205,4	125	171,2	47,4	2,17	37,2
2,04	202,2	121,4	171,8	48	1,57	30,4

Normaler Kathodenfall im Mittel 123,8 Volt.

28. Die mit einem * versehenen Tabellen sind aus mehreren Aufnahmen zusammengesetzt.

Tab. 11. Blei.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. i 10^{-3} A.	E-P
3,24	207,8	125,5	173,4	50,3	2,9	34,4
2,79	210	123,8	174,2	50,9	2,16	36,1
2,34	213	123,6	174,8	51,7	1,6	38,2
2,04	214	122	175,7	52,6	1,32	38,3

Normaler Kathodenfall im Mittel 123,5 Volt.

Der normale Kathodenfall an den beiden zugänglichen Metallen der vierwertigen Gruppe des periodischen Systems Pb und Sn, ist gleich und beträgt 123,5 Volt; die Schwankungen bewegen sich zwischen 2 % nach oben und 2,5 % nach unten. Der Fall im negativen Glimmlicht wächst mit abnehmendem Druck und Stromstärke von 47 bis 53 Volt. Während die kathodische Zerstäubung am Zinn sehr gering war, war sie am Blei ganz besonders intensiv.

V. Gruppe.

Dreiwertige Metalle (absteigend).

Die Werte bei gleichen Drucken entstammen Messungen, die gleichzeitig — in einem Rohr Sb, im anderen Bi — gemacht sind.

Tab. 12. Antimon*.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. i×10^{-3} A.	E-P
2,9	212,2	139	176,5	41,1	2,00	36,2
2,7	211	134,2	176	40,6	1,89	35,0
2,49	211	134	177,8	42,4	1,16	33,2
2,3	213,8	134,5	178,3	43,9	1,16	35,5
2,12	212,4	135,1	178,8	43,4	0,94	33,6

Normaler Kathodenfall im Mittel 135,4 Volt.

Tab. 13. Wismut*.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. i×10-³ A.	E-P
3,72	—	133,6	—	—	3,3	—
3,2	201,5	132,6	169,8	34,2	1,94	31,7
2,49	195,5	139,6	168,4	32,8	1,05	27,1
2,3	197,8	137,6	173,2	37,4	1,17	24,6
2,12	199	134,8	170,8	35,2	0,78	28,2

Normaler Kathodenfall im Mittel 135,6 Volt.

Der normale Kathodenfall der dreiwertigen absteigenden Gruppe des periodischen Systems, an Sb und Bi ist gleich, und zwar 135 Volt; die Schwankungen bewegen sich zwischen 3,5 % nach oben und 2,5 % nach unten. Der tiefste überhaupt beobachtete Wert ist 130 Volt. Der Kathodenfall im negativen Glimmlicht nimmt mit abnehmendem Druck und Stromstärke zu, von 34—44 Volt.. Die Zerstäubung der Antimonkathode war sehr intensiv — vielleicht die stärkste beobachtete —, die des Wismuts dagegen kaum bemerkbar.

VIII. Gruppe.

Nullwertige Metalle.

Tab. 14. Eisen*.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. i×10-³ A.	E-P
2,99	207	128,5	174,5	43,8	2,1	32,5
3,56	214,4	131,2	—	—	2,35	—
2,52	206	130	175,2	44,5	1,52	30,8
2,34	209	132,8	176,2	45,5	1,55	32,8
2,01	217,5	130,9	—	—	1,12	—

Normaler Kathodenfall im Mittel 130,7 Volt.

Tab. 15. Nickel.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. $i \times 10^{-3}$ A.	E-P
4,84	216	131,5	167	34	2,20	49
4,30	216	134	169	36	2,05	47
3,63	212	138	167	34	1,37	45
2,76	210	132	171	38	1,24	39
2,27	210	137	169	36	0,60	41

Normaler Kathodenfall im Mittel 132,5 Volt.

Für Platin sind eine größere Anzahl Werte angegeben, um beweiskräftige Beispiele für das über die Sondenmessung Gesagte zu geben.

Tab. 16. Platin*.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. $i \times 10^{-3}$ A.	E-P
3,78	196	131,4	157,8	26,3	2,64	38,3
3,74	198,4	129,4	—	—	2,05	—
3,14	210	131	163,9	32,4	1,49	48,3
3,09	205,5	134,5	162	27,5	1,16	43,5
2,99	207,5	131,1	163,2	31,7	2,1	44,5
2,63	200	132,4	168,6	37,1	1,32	31,4
2,61	211,8	132,9	165,3	33,8	1,12	47,3
2,31	201,5	131	173,6	42,1	0,53	27,9
2,26	199	132,3	165,3	33,8	0,95	33,9

Normaler Kathodenfall im Mittel 131,5 Volt.

Der normale Kathodenfall an den nullwertigen Metallen des periodischen Systems Fe, Ni, Pt ist gleich und

beträgt 131 Volt. Der tiefste überhaupt beobachtete Wert ist 128,5 Volt. Die Schwankungen bewegen sich zwischen 2,75 % nach oben und 2 % nach unten. Der Kathodenfall im negativen Glimmlicht wächst mit Abnahme von Druck und Stromstärke von 26—46 Volt. Die Zerstäubung aller Metalle war gering, an Platin ein wenig größer als an Eisen und Nickel.

An Platin zeigt die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Grenze des negativen Glimmlichts gegen den Faradayschen Dunkelraum (noch 1,5—3 mm in diesem) Werte, die sich gar nicht oder nur sehr wenig von den von Dember und Strutt gemessenen Kathodenfallwerten (163 resp. 167 Volt) unterscheiden, ein Beweis für die Richtigkeit der vorher gegebenen Erklärung über die Sondenmessung und für gleiche oder bessere Reinheit des Argons.

Aus den vorstehenden Tabellen geht folgendes hervor:

1. Das Entladungspotential E hat als niedersten Wert 186 Volt. Wie aber die Gesamtheit aller Messungen zeigt, ist seine Größe abhängig vom Entladungsrohr — trotzdem alle Meßröhren (3) vollkommen gleiche Maße hatten, war doch E für das gleiche Metall in ihnen verschieden —, dann von dem Sitz der negativen Entladung — wenn sie nämlich den unteren Teil der Kathode bedeckte und den oberen freiließ, nahm E sprungweise zu —, also von der Länge der Gasstrecke. Es lassen sich hier also weitere Folgerungen nicht ziehen. Bei gewissen Drucken zwischen 2,1 und 3,2 mm zeigt sich bei normaler Bedeckung starke

Abhängigkeit von der Stromstärke, so, daß zunächst mit ihrer Zunahme E kleiner wird, bis zu einem Grenzwert, um dann bei weiterer Zunahme der Stromstärke wieder zu wachsen; Potentialdifferenz P und Kathodenfall K wurden von diesem Phänomen nicht beeinflußt.

2. Der normale Kathodenfall an den einzelnen Metallen in den Vertikalreihen, also den gleichwertigen Gruppen des periodischen Systems ist gleich; er beträgt für die einwertigen Metalle 131 Volt; für die zweiwertigen 119 Volt; für die dreiwertigen 100 Volt; für die vierwertigen 123,5 Volt; für die dreiwertigen der absteigenden Seite 135,5 Volt; für die nullwertigen 131 Volt; hiermit ist der Zusammenhang zwischen dem Kathodenfall und dem periodischen System gegeben. Die vermutete Beziehung zwischen der Wertigkeit und der Anzahl der in einem Atom eines Metalls vorhandenen Valenzelektronen ist von Stark[29] so gefaßt, daß sich ein einwertiges Element von einem zweiwertigen dadurch unterscheidet, daß in einem Atom des ersteren an die positiv geladene Masse (Kern) ein Valenzelektron gebunden ist. Nach dieser „atomistisch-elektrischen Theorie" besteht also im periodischen System folgende Beziehung[30]:

> „Längs einer Vertikalreihe ist die Zahl der an der Atomoberfläche sitzenden Valenzelektronen konstant, längs einer Horizontalreihe steigt erst von Vertikalreihe zu Vertikalreihe die Zahl der an der Oberfläche sitzenden Valenzelektronen von eins um

29. Stark, Jahrb. d. Rad. V. 124—153. 1908.
30. Stark, l. c. S. 150.

je eine Einheit auf den Maximalwert vier und nimmt dann wieder um je eine Einheit stufenweise bis null ab.“

Man kann sich vorstellen, daß beim Auftreffen einer bestimmten Anzahl positiver Kanalstrahlteilchen für alle einwertigen Metalle eine gleiche Anzahl Elektronen ausgelöst werden, die eine gewisse Konzentration positiver und negativer Ionen im Gase veranlassen und so einen gleichen Kathodenfall bewirken. Da bei einem zweiwertigen Metall nach Starks Theorie die doppelte Anzahl Valenzelektronen vorhanden ist, also die Kathode verließe, so würde die Anzahl der im Gas vorhandenen negativen Teilchen gegenüber der Anzahl positiver größer sein, der Potentialwert gegen die Nullkathode, der Kathodenfall, also kleiner werden. Tatsächlich ergibt sich ein 12 Volt kleinerer Wert. Das dreiwertige Aluminium sendet die dreifache Menge negativer Elektronen aus, die den Kathodenfall auf 100 Volt, also um weitere 19 Volt erniedrigen. Es ist wohl möglich, daß diese Differenz zwischen den einzelnen Kathodenfallwerten konstant 15 Volt — 130:115:100 — betrüge, da ja auch Werte von 115 Volt für die zweiwertigen Metalle gemessen sind. An den vierwertigen Metallen Blei und Zinn müßte ein noch geringerer Kathodenfallwert als am Aluminium auftreten. Gefunden wurde eine ähnliche Größenordnung wie bei den zweiwertigen. Dies widerspricht dem chemischen Verhalten von Blei und Zinn nicht, da sie eine große Anzahl ihrer Verbindungen als zweiwertige Metalle eingehen. Wismut und Antimon zeigen gleichen Kathodenfall, machen als Gruppe also keine Ausnahme. Er hat aber einen dem der einwertigen Metalle ähnlichen Wert. Dies wider-

spricht der Theorie, nach der sie einen mit Aluminium gleichen Wert haben sollten. Es ist nun fraglich, ob Starks Theorie auch für die absteigenden Gruppen des periodischen Systems richtig ist; es ist wohl möglich, daß diese sich noch sonst von den gleichwertigen des aufsteigenden Teils unterscheiden. Dafür spricht die Tatsache, daß auch die nullwertigen Metalle den Kathodenfallwert der einwertigen haben.

Mit diesen Ergebnissen lassen sich sehr gut die schon in der Einleitung erwähnten Versuche von Christian Füchtbauer[31] in Einklang bringen. Er mißt die Stärke der durch Auftreffen von Kanalstrahlen auf verschiedene Metalle hervorgerufenen negativen Sekundärstrahlung. Ein dreiwertiges Metall muß hier nach der Theorie im Verhältnis 3:2:1 mehr Elektronen aussenden, als ein zwei- oder einwertiges. Die Metalle mit dem kleinsten Kathodenfall müssen also die größte Sekundärstrahlung haben. Es seien einige Zahlen angegeben; diese zeigen die Sekundärstrahlung als Funktion der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, die durch die der Entladungsspannung entsprechende Funkenlänge ausgedrückt ist.

Tabelle 17.

Funkenlänge	Pt. Nullwtg.	Ag Einwertig	Cu Einwertig	Zn Zweiwtg.	Al Dreiwtg.
9,5	110	126	128	192	305
7,5	80	96	92	155	250
4,5	99	88	90,5	187	222
3,5	31	50	29	102	196

31. Chr. Füchtbauer, l. c.

Ebenfalls im allgemeinen in Uebereinstimmung mit dem Gefundenen stehen die Messungen der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Metalle im gaserfüllten Raum, wie sie von Ramsay und Spencer[32] und K. Herrmann[33] (nach Ladenburg[34]) angegeben werden.

3. Im negativen Glimmlicht ist bei normaler Bedeckung der Kathode ein erhebliches Gefälle vorhanden, das bis zu 38 % des Gefälles im negativen Teil der Entladung bis zu 30 % des Entladungspotentials überhaupt ausmacht. Die Potentialdifferenz zwischen der Grenze des negativen Glimmlichts gegen den Faradayschen Raum und der Kathode zeigt an den einzelnen Metallen keine besonders großen Unterschiede. Nach den Tabellen[35] nimmt sie mit abnehmendem Druck und Stromstärke zu. Es wurden Messungen gemacht bei Konstanthaltung des Stromes und Aenderung des Drucks und umgekehrt. Häufig zeigte sich das Glimmlichtgefälle unabhängig von beiden; andrerseits ergab eine große Anzahl von Messungen, daß es bei gleichem Druck mit zunehmender Stromstärke, bei gleicher Stromstärke mit abnehmendem Druck wächst. Hieraus erklärt sich vielleicht Warburgs[36] in der Einleitung mitgeteilte Angabe — cf. Stickstoffmessungen —, daß der Kathodenfall mit abnehmendem Druck ein wenig wächst. Das Gefälle ist am kleinsten bei

32. W. Ramsay und C. F. Spencer, Phil. mag. (6) 12, 397. 1906.

33. K. Herrmann, Diss. Berlin 1908.

34. R. Ladenburg, Jahrb. d. Rad. 6, 1910. S. 461.

35. Nur die mit einem Stern versehenen Tabellen sind zu beachten.

36. Warburg, Wied. Ann. 31, 570. 1887.

den Metallen mit dem größten Kathodenfall und umgekehrt; diese Angabe läßt sich machen, obgleich die Grenzen sich hier nicht so scharf scheiden.

4. Das Gefälle im positiven Teil der Entladung[35], der Faradayschen Dunkelraum, positives Glimmlicht und Anodenfall umfaßt, zeigt offenbar eine mit kleiner werdendem Druck abnehmende Tendenz, wie es in den anderen Gasen bekannt ist.

2. Messungen an Kathoden bei anormaler Bedeckung in Argon.

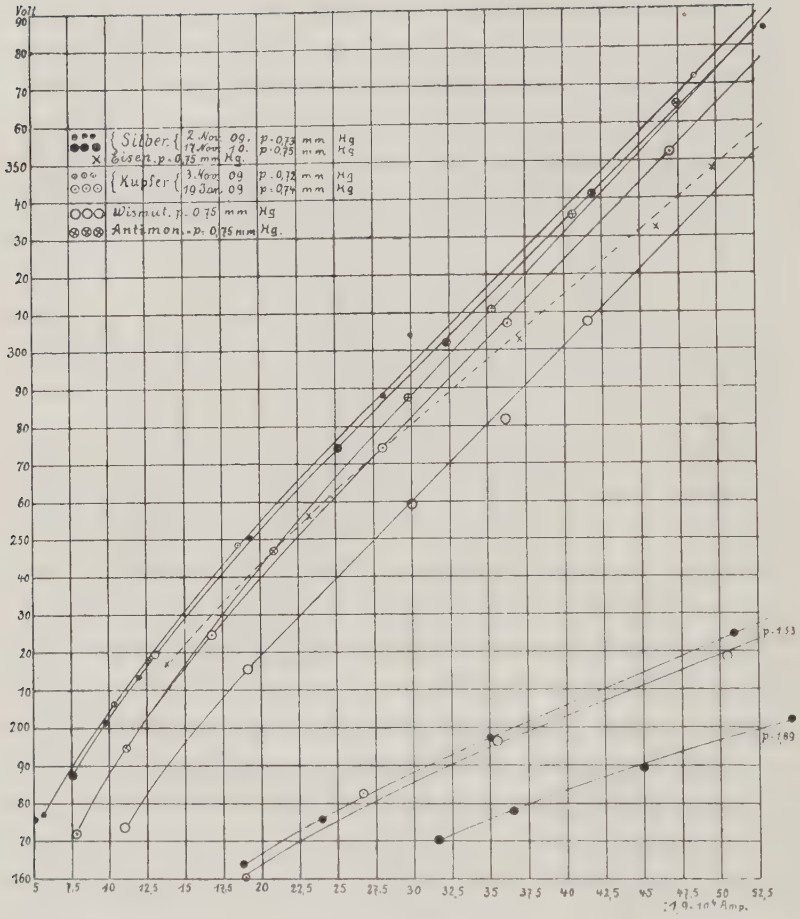
An völlig bedeckter Kathode wurden Messungen vorgenommen, um festzustellen, ob auch für den anormalen Kathodenfall die gleichen Beziehungen zum periodischen System bestehen.

Es wurde also der anormale Kathodenfall als Funktion der Stromstärke gemessen. Dies konnte in der Weise geschehen, daß für jede Stromstärke die Sonde an die Grenze des Dunkelraumes gebracht wurde. Da dies stets längere Zeit in Anspruch nahm, trat schnell besonders bei geringerem Druck und größerer Stromstärke, eine starke Bestäubung der Sonde ein, die dann als lange Metallsonde wirken mußte; außerdem machte bei geringerer Stromstärke die unscharfe Dunkelraumgrenze eine gute Einstellung illusorisch. Es wurde daher so verfahren, daß die Sonde stets für mittlere Stromstärken an die Grenze gebracht wurde — dies Verfahren erwies sich als von ausreichender Genauigkeit —; die Folge war, daß sie bei geringerer Stromstärke ein wenig in den Dunkelraum hineinragte, bei höherer ein wenig draußen blieb; die Kurven müssen so einen gewissen „Gang“

zeigen, d. h. kurz nacheinander an gleicher Kathode nach neuer Sondeneinstellung bei gleichem Druck aufgenommene Kurven liegen entweder ein wenig übereinander oder schneiden sich gar; immerhin bleiben sie aber in einem gewissen Potentialgebiet. Dieser Gang wird nun einen um so größeren Einfluß ausüben, bei je höheren Drucken man mißt, da hier der Druck keinen so erheblichen Einfluß auf den Kathodenfall ausübt und die Kurven alle ziemlich flach, ohne besonders große Unterschiede verlaufen. Obgleich auch hier zahlreiche Messungen gemacht sind, so ist doch ein geringerer Druck, $p = 0{,}72—0{,}76$ mm Hg, für die ausschlaggebenden Messungen gewählt.

Aus der Theorie geht hervor, daß für einen bestimmten gleichen Druck bei normaler Bedeckung Kathoden aus den Metallen der Vertikalreihen des periodischen Systems durch den Anprall einer bestimmten Menge Kanalstrahlen eine g l e i c h e Anzahl von Elektronen aussenden, die also eine gleiche Ionenkonzentration im Gas und somit gleichen Kathodenfall hervorrufen. Die Anzahl der auftreffenden Kanalstrahlen ist bestimmt durch die Stromstärke. Es müssen also die einwertigen Metalle bei gleichem Druck Kurven für die Abhängigkeit des Kathodenfalls von der Stromstärke ergeben, die unter Berücksichtigung des Ganges annähernd gleiche Krümmung haben und in demselben Potentialgebiet verlaufen. Dies ist wirklich der Fall. Für Ag und Cu sind solche dargestellt in Fig. 4 für $p = 0{,}72—0{,}75$ mm Hg. Nach dem Ergebnis, daß die nullwertigen Metalle den gleichen normalen Kathodenfall haben, wie die einwertigen, die dreiwertigen im abnehmenden Teil des Systems einen ein wenig größeren, sind die an Eisen, Wismut und Antimon

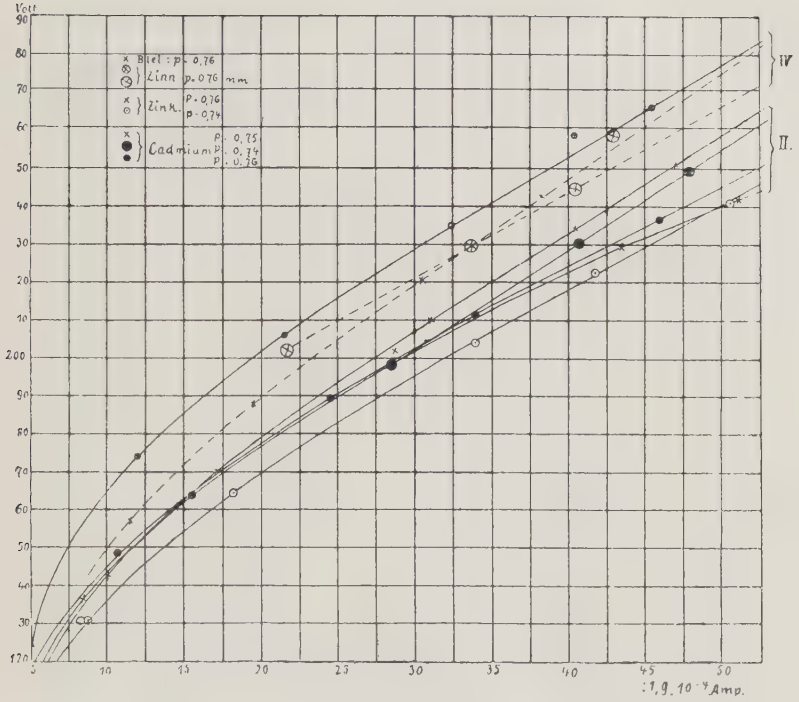
Fig. 4.



aufgenommenen Kurven hinzugestellt; sie fügen sich den anderen an.

Die zweiwertigen Metalle müssen bei dem gleichen Druck eine größere Menge Elektronen in das Gas entsenden, also niedere, unter sich gleiche Kathodenfälle als Funktion der Stromstärke ergeben. In Fig. 5 sind Cadmium und Zink

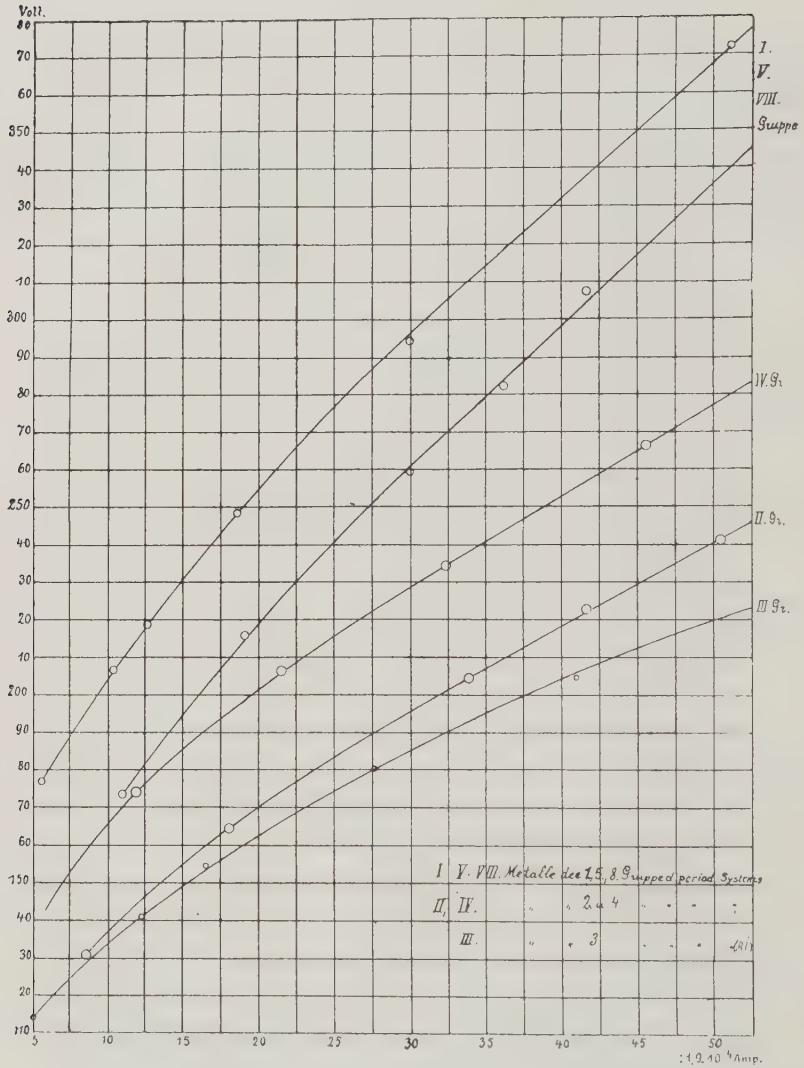
Fig. 5.



für p = 0,73—0,76 mm Hg in dieser Abhängigkeit dargestellt; die Kurven verlaufen gleich. Ein wenig höher liegen die für die vierwertigen Metalle Blei und Zinn, die ja auch einen klein wenig höheren normalen Kathodenfall zeigten.

In Fig. 6 sind die Kurven für die einzelnen Gruppen zusammengestellt, und zwar immer die extremsten nach oben und unten. Sie zeigen deutlich, daß die Anzahl der ins Gas gesandten Elektronen der ein-, drei- (in der absteigenden Seite des Systems) und nullwertigen Metalle kleiner als die der zwei- und vierwertigen, kleiner als die der dreiwertigen (III stellt Aluminium dar) ist.

Fig. 6.



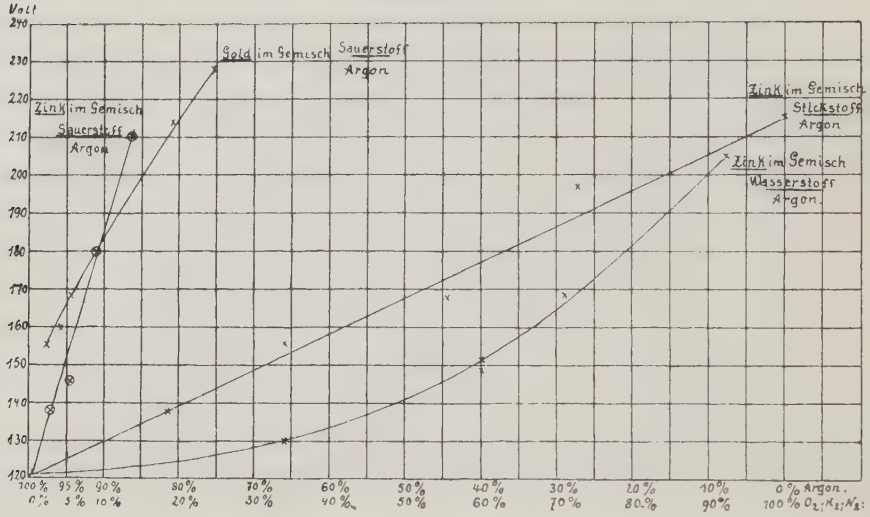
Es bestätigt sich also auch für den anormalen Kathodenfall der gleiche Zusammenhang mit dem periodischen System wie für den normalen.

3. Messungen in Gasgemischen.

Messungen in Gasgemischen: Argon: Sauerstoff; Argon: Wasserstoff; Argon: Stickstoff; wurden vorgenommen, um den Einfluß fremder Beimengungen auf den Kathodenfall in Argon zu untersuchen und so einen Schluß auf den Grad der Reinheit des Argons tun zu können. Die Bestimmung des Prozentgehalts geschah in der Weise, daß zuerst Argon in das Entladungsrohr eingelassen und der Druck bestimmt wurde; dann setzte man das fremde Gas hinzu und berechnete aus dem Druck des Gemisches den Prozentgehalt. Vor jeder Messung wurde natürlich einige Zeit gewartet, damit sich die Gase untereinander ausgleichen konnten. Da sich der Druck bei weiterem Zulassen fortwährend steigern mußte, konnten E und P, die doch vom Druck abhängen, nicht genau in ihrem Verhalten untersucht werden. Jedenfalls hatte aber das Gefälle im Glimmlicht stets einen erheblichen Wert, 25—50 Volt.

In Fig. 7 sind die an Gold und Zink gefundenen Resultate in der Weise dargestellt, daß der Kathodenfall als Funktion des Prozentgehaltes Argon aufgetragen wurde. Bei Zusatz von Sauerstoff tritt sofort ein starkes Ansteigen ein, so daß der Kathodenfall schon bei 12 -15 % Sauerstoff eine Höhe erreicht hat, zu der er im Argon: Wasserstoffgemisch erst bei 90 % Wasserstoff gelangt. 2 % Zusatz Sauerstoff sind für eine Zinkelektrode äquivalent etwa 10 % Stickstoff oder 35 % Wasserstoff. Das negative Glimmlicht zeigt im Sauerstoff: Argongemisch von etwa 12 % Sauerstoff an eine starke rosa Außenkante — wie sie in der Luftentladung auftritt —, im Wasserstoff-Argongemisch geht die rosarote Argonfarbe langsam in eine weißlichere über. Die Kurven

Fig. 7.



zeigen, daß Sauerstoff nicht im Argon vorhanden sein kann, da er sonst den Kathodenfall erheblich beeinflussen würde; und daß 2 % Wasserstoff, wenn er tatsächlich vorhanden wäre, so gut wie vollkommen wirkungslos ist.

4. Messungen in den übrigen Gasen.

Um eine vollständige Uebersicht über die Kathodenfälle zu geben, sind schließlich in den gewöhnlichen Gasen Luft, Wasserstoff und Stickstoff an den für Argon benutzten Metallen Messungen gemacht, die unter Gegenüberstellung der früheren Messungen in den folgenden Tabellen festgelegt sind.

A. Messungen in Luft.

Die Ergebnisse in Luft sind in der Tabelle 19 dargestellt. Sie zeigt, daß die früher gemessenen Kathodenfallwerte an Kupfer, Zink, Platin um das Gefälle im negativen Glimmlicht zu hoch angegeben sind, das zwischen 22 und 56 Volt schwankt. Bei den meisten Metallen ist Kathoden- und Glimmlichtfall von vornherein konstant oder nimmt mit der Zeit des Stromdurchgangs in ganz geringen Grenzen ab. Bei Blei und Nickel dagegen zeigte sich zunächst ein höherer Wert von Entladungspotential, Kathodenfall und P, der dann aber langsam während der Messung abnahm und einen Grenzwert erreichte; i nahm dabei in geringen Grenzen zu, das Glimmlicht dehnte sich aus, so daß offenbar eine Druckabnahme eintrat, die aber mit dem Macleod nicht nachzuweisen war; da ständig ein CO_2/Aethergemisch vor den Rohren erneuert wurde, konnte Feuchtigkeit, die nach Warburg und eigenen Messungen den Kathodenfall verkleinert, nicht die Ursache sein. Tab. 18 gibt eine Meßreihe an Nickel.

Tabelle 18.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. $i \times 10^{-3}$ A.	E-P
3,48	358	258	283	25	3,70	75
2,16	307	244	263	19	2,55	44
1,81	297	230	259	29	1,89	38
1,49	297	219	246	27	1,04	31
1,17	300	224	248	24	0,71	32

Normaler Kathodenfall im Mittel 226 Volt.

Eine Zerstäubung fand dabei nicht statt. Die Elektroden waren am Ende der Messung matt glänzend. Irgendeine

Tabelle 19[37].

Metalle	Eigene Messungen lange Sonde	Eigene Messungen, kurze Sonde.												Frühere Messungen mit langer Sonde
		Druck p. mm Hg		E		K	P		P-K mittel		Stromstärke $i \times 10^{-3}$ Amp			
	K	h.	W.	h.	n.		h.	n.	h.	n.	h.	n.		K
Kupfer	—	1,82	1,17	340	315	**252**	295	278	43	26	2,68	1,39		292[38]
Silber	—	1,47	1,07	411	390	**285**	323	320	38	36	0,77	0,74		—
Gold	—	2,54	1,47	427	384	**279**	322	304	43	25	1,47	0,64		—
Magnesium	—	2,46	1,16	309	303	**224**	253	252	29	28	2,37	0,67		—
Zink	—	2,54	1,29	384	365	**277**	313	303	36	26	5,33	1,33		290[39]
Cadmium	284	2,68	1,3	396	356	**266**	304	301	38	35	5,05	1,56		—
Aluminium	—	2,95	1,13	313	294	**229**	257	253	27	24	4,23	1,04		—
Zinn	—	3,63	1,88	416	366	**262**	318	298	56	36	4,8	1,85		—
Blei	—	3,47		383		**273**	322		49		3,1			—
	—	2,16	1,48	308	290	**207**	245	242	38	35	2,59	1,1		
Antimon	278	2,08	1,35	374	335	**269**	309	292	40	28	2,63	0,71		—
Wismut	312	4,74	1,75	435	362	**272**	313	310	41	38	4,83	1,24		—
Eisen	—	1,47	0,74	375	343	**269**	301	291	32	22	1,51	0,58		—
Nickel	—	3,48		358		**258**	283		25		3,7			—
	—	1,81	1,17	300	297	**226**	255	248	29	23	1,47	0,71		
Platin	—	4,16	1,81	447	404	**277**	324	317	47	35	3,32	1,16		335[39] 342[38]

[37] In der ersten Kolumne ist immer der höchste, in der zweiten der kleinste gemessene Wert von E . . . angegeben.
[38] Gehlhoff: l. c.
[39] Warburg: l. c.

bestimmte Reihenfolge der Metalle nach dem Kathodenfalle in Luft läßt sich nicht angeben. Ueber das Gefälle im negativen Glimmlicht ist, seine Abhängigkeit von Druck und Stromstärke betreffend, nichts Genaues auszusagen; es war im allgemeinen konstant.

B. Messungen in Stickstoff.

Die in Stickstoff erhaltenen Resultate sind in Tab. 21 festgelegt. Derselbe Effekt, der an Blei und Nickel in Luft auftritt, daß nämlich zunächst ein höherer Wert von Kathodenfall und Glimmlichtgefälle auftritt, der aber schnell zu konstanten Werten herabsinkt, zeigt sich in ganz geringem Maßstab hier an allen Metallen; der Unterschied beträgt für das Glimmlichtgefälle höchstens 10 Volt. Sonderbar ist, daß der Endwert für Blei in Luft mit dem Wert für Stickstoff übereinstimmt. Das Gefälle im negativen Glimmlicht zeigt die gleichen Eigenschaften wie in Argon; es ist entweder — praktisch — konstant oder wächst in sehr geringen Grenzen mit zunehmender Stromstärke und abnehmendem Druck; eine scharfe Entscheidung läßt sich nicht geben. Tab. 20 gibt eine Meßreihe an Nickel.

Tabelle 20.

Druck p. mm Hg	E	K	P	P-Km	Stromst. i 10^{-3} A.	E-P
3,26	304	194	230	33	2,05	74
2,11	305	195	231	34	1,16	76
1,87	304	199	229	32	1,55	75
1,62	300	201	231	34	1,17	69
1,08	308	198	232	35	0,64	76

Normaler Kathodenfall im Mittel 197 Volt.

Tabelle 21.

Metalle	Eigene Messungen: kurze Sonde.											Warburg's[40] Messungen mit langer Sonde			
	Druck p. mm Hg		E		K	P		P-K mittel		Stromstärke $i \times 10^{-3}$ Amp.		E		K	
	h.	W.	h.	W.	n.	h.	W.	h.	W.	h.	W.	h.	W.	h.	W.
Kupfer	1,94	1,03	324	320	**208**	249	244	41	36	2,26	0,84	350	311	288	252*
Silber	4.05	1,45	358	330	**233**	269	265	32	28	2,30	0,42	—	—	—	—
Gold	2,64	1,26	350	329	**233**	266	261	33	28	0,6	0,37	—	—	—	—
Magnesium	2,64	1,26	281	273	**188**	230	223	42	35	1,6	0,51	—	—	207†	
Zink	2,26	1,02	342	318	**216**	257	253	41	37	2,14	0,79	342	310	288	257*
Cadmium	2,41	1,03	322	300	**213**	254	251	41	38	2,21	0,64	—	—	—	—
Aluminium	2,26	1,02	284	267	**179**	220	215	41	36	2,1	0,66	283	254	235	221*
Zinn	2,73	1,2	332	317	**216**	263	246	47	30	2,74	0,95	—	—	—	—
Blei	1,86	1,15	311	308	**210**	242	236	32	26	1,5	0,84	—	—	—	—
Antimon	2,26	1,03	312	298	**225**	260	251	35	26	2,13	0,64	—	—	—	—
Wismut	2,26	1,08	296	286	**210**	244	242	34	32	2,08	0,65	—	—	—	—
Eisen	2,67	1,15	324	319	**215**	264	257	49	42	2,09	0,56	365	303	290	262*
Nickel	2,26	1,08	308	300	**197**	232	229	35	32	2,05	0,64	—	—	—	—
Platin	4,05	1,45	318	311	**216**	248	247	32	31	1,73	0,6	371	297	316	256*
												—	—	—	232†

[40] Die mit * versehenen Zahlen sind nach Warburg in sogenanntem schwach feuchtem Stickstoff (Wied. Ann. 31. 1887, S. 572), die mit † in reinem Stickstoff (Wied. Ann. 40. 1890 S. 1) gemessen.

In Stickstoff zeigen sich Anklänge an die Reihenfolge in Argon; so stimmen die einwertigen Ag und Au, die zweiwertigen Cd und Zn, und die nullwertigen Pt und Fe überein. Auch sind die Werte von Ag und Au höher als die von Cd und Zn, und Al hat auch hier den kleinsten Wert des Kathodenfalles. Warum Cu, Mg, Ni herausfallen, dafür läßt sich eine Erklärung nicht geben.

C. Messungen in Wasserstoff.

Tab. 22 gibt die Messungen in Wasserstoff; sie bestätigen im allgemeinen die Angaben von Warburg, nur ist das Gefälle im negativen Glimmlicht, das zwischen 30 und 60 Volt schwankt, von den von Warburg angegebenen Werten zu subtrahieren. Außer an Mg, Al, Pt hat man zwei Werte des normalen Kathodenfalls zu unterscheiden. An jenen ist der Kathodenfall stets derselbe, ob die Elektroden frisch gereinigt sind oder schon gebraucht benutzt werden. An allen anderen Metallen zeigt sich bei frischer Elektrode zunächst ein kleiner Wert, sowohl von Entladungspotential, Kathodenfall und Fall im negativen Glimmlicht, der aber, besonders wenn starke Metallzerstäubung einsetzt, wobei stets Abnahme des Drucks am Manometer konstatiert wurde, so rasch wächst, daß der erste vom Elektrometer angegebene Wert schon zu hoch ist, selbst bei geringer Schwingungsdauer der Nadel. Außerdem macht die Bestäubung der Sonde Schwierigkeiten. Daher ist es möglich und wahrscheinlich, daß die Anfangswerte des Kathodenfalls im Wasserstoff noch zu hoch angegeben sind und bei geeigneter Versuchsanordnung noch geringer ausfallen. Etwa bei der Zerstäubung frei werdende Gase, die den Wasserstoff ver-

Tabelle 22.

Metalle	Eigene Messungen mit kurzer Sonde: Druck p. mm Hg h. W. n.	E h. W. n.	K	P h. W. n.	P-K mittel h. W. n.	Stromst. $i \times 10^{-3}$ Amp. h. W. n.	Eigene Messungen, lange Sonde	Warburg's Messungen mit langer Sonde: E h. W. n.	K h. W. n.
Kupfer	2,4 3,68 | 2,07	— 416 | 372	**214** **263**	— 336 | 312	— 73 | 49	2,02 2,37 | 1,36	242	330 447 | 360	260 337 | 306
Silber	2,4 3,0 | 2,52	— 382 | 368	**247** **265**	313 326	— 61	0,94 1,61 | 0,74	276	— 445 | 344	— 314 | 271
Gold	4,2 4,2 | 3,66	356 402	**216** **295**	— 347	— 52	1,87 1,5	262	— —	— —
Magnesium	4,2 2,4	238 | 237	**153**	186 | 185	33 | 32	2,84 | 1,63	174	303 | 212	205 | 161
Zink	1,87 3,9 | 1,86	320 359 | 316	**184** **242**	220 298 | 278	36 56 | 36	1,2 4,28 | 1,06	—	246 419 | 346	207 284 | 271
Cadmium	3,19 4,59 | 3,19	342 422 | 380	**200** **264**	— 312	— 48	— 5,1 | 3,36	—	— —	— —
Aluminium	4,5 2,0	250 | 237	**171**	206 | 199	35 | 28	3,43 | 2,16	196	256 | 232	205 | 293
Zinn	1,94 4,17 | 3,88	356 374 | 363	**226** **255**	— 317 | 303	— 62 | 48	— 3,86 | 2,36	—	— —	— —
Blei	4,05 2,44 | 1,99	372 382 | 374	**223** **276**	325 334 | 332	— 58 | 56	3,01 1,14 0,84	—	— —	— —
Antimon	3,93 6,75 | 3,5	370 437 | 410	**252** **294|320**	279 351 | 328	27 —	2,85 4,8 | 2,14	—	— —	— —
Wismut	— 5,37 | 3,06	— 380 | 353	— **240**	— 309 | 296	— 69 | 56	— 5,0 | 1,66	—	— —	— —
Eisen	2,4 4,34 | 1,78	324 394 | 344	**198** **250**	243 296 | 285	45 46 | 35	1,18 3,06 | 0,53	—	279 404 | 322	228 306 | 279
Nickel	1,51 3,16 | 1,51	356 376 | 358	**211** **276**	237 326 | 316	26 50 | 44	0,58 1,47 | 0,91	—	— —	— —
Platin	4,25 3,36	362 | 348	**276**	323 | 311	47 | 35	2,16 | 0,96	294—308	391 | 373	331 | 294

unreinigen, sind nicht die Ursache des Steigens, da nach langem Stromdurchgang bei sehr hoher Stromstärke und anomaler Bedeckung eines stäubenden Metalls der Kathodenfall an Aluminium im Nebenrohr sich nicht änderte. Das Ansteigen ist allein eine Funktion der Zeit des Stromdurchganges. Wenn in der Tab. 22 nach einem Anfangswert des Kathodenfalls der Fall im negativen Glimmlicht und das Entladungspotential schon bedeutend höhere Werte zeigen, als man erwarten sollte — cf. z. B. Blei —, so ist Ursache, daß die Messungen und Sondeneinstellungen nacheinander vorgenommen wurden, so daß einige Zeit verging, in der die Werte rasch zunahmen.

Der Endwert des Kathodenfalls läßt sich nicht, wie im Argon oder Stickstoff, mit unbedingter Genauigkeit angeben, die angeführten Werte sind Mittelwerte, aus Zahlen, die an manchen Metallen bis 20 Volt von einander abweichen. Neue Wasserstoffüllung ändert, wie schon Warburg angibt, den Endwert nicht mehr erheblich. Tab. 23 gibt eine Meßreihe an Nickel.

Tabelle 23.

Bemerkungen	Druck p. mm Hg	E	K	P	P-K mittel	Stromst. $i \times 10^{-3}$ A.	E-K
Gereinigte Elektrode	1,51	356	211	237	26	0,58	119
Neu H_2	3,68	340	230	300	—	2,23	40
	3,16	358	260	316	—	1,47	42
5 Min. Strom bei anorm. Bed.	3,16	369	281	325	44	1,42	44
do.	3,16	370	—	324	—	1,42	46
	2,92	371	277	326	51	1,25	45
Neu H_2	1,54	374	271	320	49	0,94	54

Normaler Kathodenfall im Mittel 276 Volt.

Warburg erklärt das entgegengesetzte Verhalten der beiden Metallarten so, daß der Anfangswert an der trotz mechanischer Reinigung mit einer Oxydschicht überzogenen Oberfläche sich ergibt, der Endwert an der durch Zerstäubung gereinigten Elektrode. In Argon fand an denselben Metallen ebenfalls Zerstäubung statt, ohne daß irgendwelche Wertänderungen eintraten. Man kann also schließen, daß chemische Oberflächenveränderungen den Endwert veranlassen, besonders da die Druckabnahme eine Verringerung des Wasserstoffinhalts beweist. Der Anfangswert ist also der Kathodenfall am reinen Metall, der Endwert der an einer unter der Stromwirkung entstandenen Metallwasserstoffverbindung, etwa einem Hydrür. Es wäre möglich, daß sich die allerersten Werte in derselben Weise wie in Argon ordnen ließen; aus Tab. 22 ist darüber nichts Näheres zu schließen.

Ergebnisse.

1. In der Glimmentladung gibt eine Sonde mit langer Metallspitze, wie sie bisher angewandt wurde, nicht den tatsächlichen Potentialwert an irgendeinem Punkte. In einem Raum, in dem ein Potentialgefälle vorhanden ist, integriert sie und ergibt einen nach oben verschobenen Mittelwert. Potentialmessungen sind mit dünnen Sonden, die nur 0,1 mm aus einem möglichst engen Glasschutz herausragen, vorzunehmen; das Sondenmetall ist ohne Einfluß.

2. Im negativen Glimmlicht ist bei normaler und anormaler Bedeckung ein erheblicher Potentialfall zwischen der Grenze gegen den Kathodendunkelraum und der gegen den Faradayschen Dunkelraum vorhanden; in Argon schwankt er zwischen 26 und 60 Volt, in Luft zwischen 26 und 56 Volt, in Stickstoff zwischen 26 und 49 Volt, in Wasserstoff zwischen 30 und 60 Volt.

Das Metall mit dem kleineren Kathodenfall hat im allgemeinen das größere Glimmlichtgefälle.

Praktisch ist das Gefälle im negativen Glimmlicht bei normaler Bedeckung konstant; es scheint mit zunehmender Stromstärke und abnehmendem Druck in geringen Grenzen zu wachsen.

3. Der normale Kathodenfall ist daher als der niederste Wert der Potentialdifferenz zwischen der geerdeten Kathode und der Grenze des negativen Glimmlichts gegen den

Kathodendunkelraum zu definieren; er ist außerhalb des durch die Sondeneinstellung bedingten Fehlers bis zu 5 % in Argon, 3 % in den anderen Gasen, unabhängig von Druck, Stromstärke und Rohrdimensionen. Tab. 24 gibt die in Luft, Stickstoff, Wasserstoff und Argon gefundenen Werte, und zwar zusammengestellt nach der Wertigkeit des Kathodenmetalls:

Tabelle 24.

Metalle	Gase						Wertigkeit
	Luft		Stickstoff	Wasserstoff		Argon	
	—	Anfw.		Anfw.	Endw.		
Kupfer	252	—	208	214	263	131	1 wertig
Silber	279	—	233	216	295	131	
Gold	285	—	233	247	265	131	
Magnesium	224	—	188	153		119	2 wertig
Zink	277	—	216	184	242	119	
Cadmium	266	—	213	200	264	119	
Aluminium	229	—	179	171		100	3 wertig
Zinn	262	—	216	226	255	123,5	4 wertig u.
Blei	207	273	210	223	276	123,5	2 wertig
Antimon	269	—	225	252	294/320	135,5	3
Wismut	272	—	210	240		135,5	wertig
Eisen	269	—	215	198	250	131	null-
Nickel	226	258	197	211	276	131	wertig
Platin	277	—	216	276		131	

4. In Argon ist der normale Kathodenfall an den gleichwertigen Metallen gleich; er nimmt mit zunehmender Wertigkeit ab, so daß der normale Kathodenfall am Aluminium am kleinsten ist. Die vierwertigen, Blei und Zinn, die in der Chemie häufig zweiwertig sind, zeigen den Kathodenfall der zweiwertigen, die null- und dreiwertigen, Wismut und Antimon, stimmen im normalen Kathodenfall mit den ein-

wertigen überein. Dies Resultat ist im allgemeinen mit dem vermuteten, von Stark ausgesprochenen Zusammenhang zwischen Wertigkeit (periodisches System der Elemente) und Valenzelektronenzahl in Uebereinstimmung.

5. Die normalen Kathodenfälle in Stickstoff zeigen zum Teil ähnliche Beziehungen zur Wertigkeit wie die in Argon.

6. In Wasserstoff bestätigt sich Warburgs Angabe, daß außer an Magnesium, Aluminium und Platin sich an den Metallen zwei verschiedene Werte des Kathodenfalls ergeben, ein niederer Anfangswert für frisch gereinigte, ein höherer Endwert für gebrauchte Elektroden. Nach den vorliegenden Messungen ist dies im Gegensatz zu Warburg so zu erklären, daß der erste Wert am reinen Metall, der Endwert an einer durch Stromwirkung entstandenen Metallwasserstoffverbindung sich ergibt.

7. Der normale Kathodenfall in Argon wird am wenigsten durch Beimengungen von Wasserstoff, am meisten durch Sauerstoff und Feuchtigkeit heraufgesetzt; z. B. erhöhen an Zink $2\,\%$ schwach feuchter O_2 den normalen Kathodenfall ebenso stark wie $10\,\%$ N_2 oder $35\,\%$ H_2.

8. In Argon verlaufen die Kurven, die den anormalen Kathodenfall als Funktion der Stromstärke darstellen, an den Metallen mit gleichem normalen Kathodenfall also den ein-, drei- (Sb, Bi) und nullwertigen einerseits, den zwei- und vierwertigen andererseits — in gleichen Potentialgebieten, und zwar liegt dieses bei den Metallen mit dem größten normalen Kathodenfall höher als bei denen mit dem kleineren; am tiefsten am Al, das den kleinsten normalen Kathodenfall hat.

Vorstehende Arbeit ist im physikalischen Institut der Königlichen Universität Berlin angefertigt.

Für die Anregung und wohlwollendes Interesse an meiner Arbeit spreche ich Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt meinen herzlichen Dank aus. Auch den Privatdozenten Herren Dr. O. v. Baeyer und Dr. E. Regener bin ich zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Karl Heinrich Jürgen Rottgardt, wurde am 28. Juli 1885 zu Neumünster in Schleswig-Holstein als Sohn des verstorbenen Vorschullehrers Heinrich Rottgardt und seiner Ehefrau Caecilie, geborenen Pahl, geboren. Ich bin evangelischer Konfession.

Nach Absolvierung des Progymnasiums meiner Heimatstadt, Ostern 1901, besuchte ich die Königliche Gelehrtenschule zu Kiel, die ich Ostern 1904 mit dem Zeugnis der Reife verließ. In der Absicht, Ingenieurwissenschaften zu studieren, kam ich nach Charlottenburg, entschloß mich aber zum Studium der Naturwissenschaften in der philosophischen Falkultät der Universität Berlin. Seit Ostern 1906 beschäftigte ich mich ausschließlich mit Physik. Ich hörte die Vorlesungen und arbeitete in den Uebungen der Herren: Abelsdorff, Ascherson, Blasius, Dessoir, Drude(†), E. Fischer, Gehrke, Knoblauch, Krigar-Menzel, Landau, Lehmann-Filhés, Paulsen(†), Pfleiderer(†), Planck, Rosenheim, Rubens, Simons, Schwarz, Valentiner, Warburg, Wehnelt, v. Wilamowitz-Moellendorff.

Im physikalischen Institut der Universität Berlin arbeitete ich von Ostern 1908 bis Ostern 1910.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 7. Juli 1910.

Allen meinen Lehrern, vor allem Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt, bin ich zu vielem Dank verpflichtet.